

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094838

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 03-280328

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1991

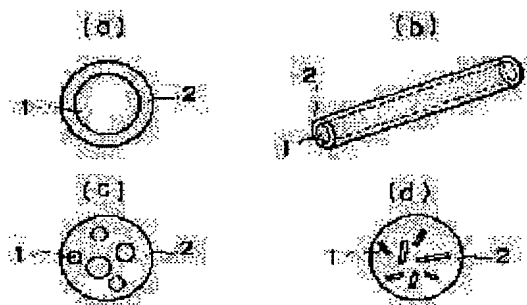
(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA  
HAYASHI MANABU  
KARASAWA TAMAE

## (54) SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the charge and discharge property as well as to increase the battery capacity by composing a secondary battery with a positive electrode and a negative electrode which can be recharged, including a metallic chalcogen compound in a positive electrode, and including a carbon type substance to satisfy a specific requirement to a negative electrode.

**CONSTITUTION:** A metallic chalcogen compound is included in a positive electrode, while a negative electrode is formed of a carbonaceous material. In this case, the negative electrode is made into a multilayer structure consisting of a core and a surface layer, and the carbon material of the core is formed that the  $d_{002}$  by the X-ray wide angle diffractometry is more than  $3.36\text{\AA}$ ; and less than  $3.45\text{\AA}$ . And, in the carbonaceous material at the surface layer, the G value defined by the formula  $G=I_A/I_B$  in the Raman spectrum analysis using the argon ion laser is made less than 2.0. In this formula,  $I_A$  is the integration of the spectrum intensity in the wave number scope  $1580\pm 100\text{cm}^{-1}$ , while  $I_B$  is that in the wave number scope  $1360\pm 100\text{cm}^{-1}$ . The multiphase structure of the carbonaceous material is composed of the core 1 and the surface layer 2 surrounding the core 1, concretely.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3139790

[Date of registration]

15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3139790号  
(P3139790)

(45)発行日 平成13年3月5日(2001.3.5)

(24)登録日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

D

4/58

4/58

請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-280328  
(22)出願日 平成3年10月2日(1991.10.2)  
(65)公開番号 特開平5-94838  
(43)公開日 平成5年4月16日(1993.4.16)  
審査請求日 平成10年4月21日(1998.4.21)

(73)特許権者 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 宮林 光孝  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社 筑波総合研究所内  
(72)発明者 林 学  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社 筑波総合研究所内  
(72)発明者 唐沢 環江  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社 筑波総合研究所内  
(74)代理人 100078662  
弁理士 津国 肇 (外1名)  
審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な正極と、再充電可能な負極とを備えた二次電池であって、該正極が金属カルコゲン化合物を含み、該負極が、下記(A)の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記(B)の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質材料を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池。

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔が3.45Å未満である。

(B) 波数5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、式(I)で定義されるG値が2.0未満である。ただし、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比が1.0以下

2

であるものを除く。

$G = I_A / I_G$  (I)

ただし、 $I_A$ は1580±100cm<sup>-1</sup>、 $I_G$ は1360±100cm<sup>-1</sup>のそれぞれ波数域におけるスペクトル強度の積分値である。

【請求項2】 上記(B)の要件を満たす炭素質物が、有機化合物を液相から炭素化させて形成する、請求項1記載の二次電池。

10 【請求項3】 前記有機化合物がビッチである請求項2記載の二次電池。

【請求項4】 下記(A)の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記(B)の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質材料を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池用炭素負極。

3

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔が3.45 Å未満である。

(B) 波数5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、式(1)で定義されるG値が2.0未満である。ただし、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおける1580 cm<sup>-1</sup>に対する1360 cm<sup>-1</sup>のピーク強度比が1.0以下であるものを除く。

$$G = I_A / I_G \quad (1)$$

ただし、 $I_A$ は1580±100 cm<sup>-1</sup>、 $I_G$ は1360±100 cm<sup>-1</sup>のそれぞれ波数域におけるスペクトル強度の積分値である。

【請求項5】 下記(A)の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記(B)の要件を満たす炭素質物の表層を形成させたことを特徴とする複層構造の炭素質負極材料。

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔が3.45 Å未満である。

(B) 波数5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、式(1)で定義されるG値が2.0未満である。ただし、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルにおける1580 cm<sup>-1</sup>に対する1360 cm<sup>-1</sup>のピーク強度比が1.0以下であるものを除く。

$$G = I_A / I_G \quad (1)$$

ただし、 $I_A$ は1580±100 cm<sup>-1</sup>、 $I_G$ は1360±100 cm<sup>-1</sup>のそれぞれ波数域におけるスペクトル強度の積分値である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高容量で充放電特性に優れた二次電池に関する。さらに詳しくは、活物質がアルカリ金属、好ましくはリチウム金属である二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池用電極として、ポリアセチレンなどの導電性高分子を用いることが提案されている。しかし、導電性高分子はLiイオンのドーブ量、すなわち電極容量及び安定な充放電特性に欠ける。

【0003】また、リチウム金属をリチウム二次電池の負極電極に用いることも試みられているが、この場合には充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。

【0004】すなわち、電池の放電時には負極体からリチウムがLiイオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこのLiイオンが金属リチウムとなって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させると、それに伴って電析する金属リチウムはデンドライト状となる。このデンドライト状の金属リチウムは極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合が生ず

4

る。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属リチウム電析物がセパレーターを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。換言すれば、充放電サイクル寿命が短いという問題が生ずる。

【0005】このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これにリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属を活物質として担持せしめて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、負極の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この負極電極の電極容量は、まだ満足しうる程に大きなものではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる技術的背景の下に、電極容量が大きく、充放電サイクル特性が優れた二次電池用負極電極を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく、負極電極及びこれと組み合わせる正極電極に関して鋭意研究を重ねた結果、後述する炭素質物を含む負極と、特定の正極との組合せによる二次電池が、上記の目的のために極めて有効であることを見出して、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明の二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極とを備えた二次電池であって、該正極が金属カルコゲン化合物を含み、該負極が、下記(A)の要件を満たす炭素質物の粒子状ないし繊維状の核の表面に、下記(B)の要件を満たす炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質材料を主成分として構成されていることを特徴とする二次電池である。

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔が3.45 Å未満である。

(B) 波数5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、式(1)で定義されるG値が2.0未満である。

$$G = I_A / I_G \quad (1)$$

ただし、 $I_A$ は1580±100 cm<sup>-1</sup>、 $I_G$ は1360±100 cm<sup>-1</sup>のそれぞれ波数域におけるスペクトル強度の積分値である。

【0009】本発明の二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレータ又はアルカリ金属イオン、とくにリチウムイオンの導電体である固体電解質を介在させたものである。

【0010】本発明に用いられる再充電可能な正極は、主成分として金属カルコゲン化合物を含む。金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、

マンガン、クロム、チタンの酸化物、チタンの硫化物、コバルトの酸化物、ニッケルの酸化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは $V_6O_{13}$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $-P_2O_5$ 、 $MoV_2O_8$ 、 $MoO_3$ 、 $MnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Cr_3O_8$ 、 $TiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $WO_3$ などの酸化物； $VS_2$ 、 $Cr_{0.25}V_{0.75}S_2$ 、 $Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$ 、 $Fe_{0.25}V_{0.75}S_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $MoS_3$ 、 $Na_{0.1}CrS_2$ 、 $CuS$ などの硫化物； $NiPS_3$ 、 $FePS_3$ などのリン、イオウ化合物； $VSe_2$ 、 $NbSe_2$ などのセレン化合物などが挙げられる。

【0011】本発明で用いられる再充電可能な負極は、下記のような複層構造の炭素質材料を主成分として構成されている。すなわち、X線広角回折法による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.45Å未満である炭素質物の粒子ないし繊維を核として、その表面上で、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析における、さきに定義されたG値が2.0未満である炭素質物の表層を形成させることにより、本発明で負極に用いられる複層構造の炭素質材料を得ることができる。

【0012】核となる炭素質物の粒子ないし繊維は、X線広角回折法による(002)面の回折線の面間隔 $d_{002}$ が、前述のように3.45Å未満であり、好ましくは3.35Å以上、3.45Å未満、より好ましくは3.35~3.43Å、さらに好ましくは3.36~3.42Å、とくに好ましくは3.37~3.41Åである。

【0013】また該炭素質物のc軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、好ましくは100Å以上、より好ましくは140Å以上、さらに好ましくは150~5,000Å、とくに好ましくは180~3,000Å、最も好ましくは200~1,000Åである。

【0014】核となる炭素質物の真密度は、好ましくは2.00g/cm<sup>3</sup>以上、より好ましくは2.05g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは2.10~2.25g/cm<sup>3</sup>、とくに好ましくは2.15~2.25g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは2.18~2.23g/cm<sup>3</sup>である。

【0015】核となる炭素質物の形状は、粒子状でも繊維状でも差支えない。粒子の場合、その体積平均粒径は、好ましくは1~50μm、より好ましくは2~30μm、さらに好ましくは3~15μm、とくに好ましくは4~10μmである。また繊維の場合、その平均直径は、好ましくは0.5~20μm、より好ましくは1~10μm、さらに好ましくは2~8μmである。

【0016】このような炭素質物を核として用い、その表面において有機化合物を分解・炭素化させて、下記の性質を有する炭素質物からなる表層を形成させる。

【0017】すなわち、波長5145Åのアルゴンイオ

ンレーザーを用いたラマンスペクトルの式(1)で定義されるG値が、前述のように2.0未満であり、好ましくは1.5未満、より好ましくは1.3未満、さらに好ましくは0.3以上、1.1未満、最も好ましくは0.4以上、1.1未満である。

【0018】表層の炭素質物の真密度は、前述の核の炭素質物の真密度よりも低いことが好ましい。すなわち、表層の炭素質物の真密度は、2.10g/ml未満、より好ましくは2.05g/ml以下、さらに好ましくは1.30~2.05g/ml、とくに好ましくは1.40~2.05g/ml、最も好ましくは1.80~2.03g/mlであって、核の真密度よりも、好ましくは0.10~0.70g/ml、より好ましくは0.15~0.50g/ml、さらに好ましくは0.18~0.40g/ml、とくに好ましくは0.19~0.35g/ml、最も好ましくと0.20~0.30g/mlだけ小さい値になるように制御する。

【0019】また、表層として形成する炭素質物は、X線広角回折において、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が、好ましくは3.45Å以上、より好ましくは3.47~3.75Å、さらに好ましくは3.49~3.70Å、とくに好ましくは3.50~3.65Å、最も好ましくは3.56~3.60Åに制御する。

【0020】さらに、c軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ は、好ましくは100Å以下、より好ましくは70Å、さらに好ましくは50Å以下、とくに好ましくは10~30Å、最も好ましくは15~30Åに制御する。

【0021】表層の厚みは、好ましくは100Å~5μm、より好ましくは200Å~4μm、さらに好ましくは300Å~3μm、とくに好ましくは500Å~2μm、最も好ましくは800Å~1μmである。

【0022】このような表層を形成した結果、全体の炭素質材料中に占める表層部分の割合は、好ましくは2~80重量%、より好ましくは5~65重量%、さらに好ましくは5~50重量%、とくに好ましくは6~40重量%、最も好ましくは7~30重量%である。

【0023】このような炭素質材料は、1個ないし複数個の粒状又は繊維状の炭素質物からなる核が、別の結晶構造を有する粒状又は繊維状の炭素質物からなる表層に内包される構造をとる。その形状の模式図の例を図1に示す。なお、核及び表層は、それぞれ、複数の層から構成されていてもよい。

【0024】この炭素質材料は、全体として、粒状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒状または繊維状が好ましく、粒状であることがとくに好ましい。

【0025】粒状の場合、体積平均粒径が、好ましくは1~100μm、より好ましくは2~50μm、さらに好ましくは3~30μm、とくに好ましくは4~20μm、最も好ましくは5~15μmである。繊維状の場合、直径が好ましくは0.5~25μm、より好ましく

は1~20 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは2~10 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは3~5 $\mu\text{m}$ であり；長さが好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは3mm以下である。

【0026】また、BET法を用いて測定した比表面積が、好ましくは0.5~100 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは1~50 $\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは2~25 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0027】さらに、この炭素質材料は、内部に細孔を有することが好ましい。全細孔容積及び後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつもの平衡圧力下で試料\*

$$V_{11,0} = (P_0 \cdot V_{ads} \cdot V_m) / RT \quad (\text{II})$$

【0030】ここで、 $P_0$ と $T$ はそれぞれ大気圧力(kgf/cm $^2$ )と絶対温度(K)であり、 $R$ は気体常数である。 $V_m$ は吸着したガスの分子容積(窒素では34.7 $\text{cm}^3/\text{mol}$ )である。

【0031】本発明に用いる炭素質材料は、上述のようにして求めた全細孔容積が1.5 $\times 10^{-3}\text{ml/g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは全細孔容積は2.0 $\times 10^{-3}\text{ml/g}$ 以上、さらに好ましくは3.0 $\times 10^{-3}$ ~8 $\times 10^{-3}\text{ml/g}$ 、とくに好ましくは4.0 $\times 10^{-3}$ ~3 $\times 10^{-2}\text{ml/g}$ である。

【0032】平均細孔半径( $r_p$ )は、上述の(II)式より求めた $V_{11,0}$ と、BET法で得られた比表面積 $S$ から、下記(III)式を用いて計算して求める。なお、ここで細孔は円筒状であると仮定する。

$$r_p = 2V_{11,0} / S \quad (\text{III})$$

【0033】このようにして、窒素ガスの吸着から求めた炭素質材料の平均細孔半径( $r_p$ )は、8~100Åであることが好ましい。より好ましくは10~80Å、さらに好ましくは12~60Å、とくに好ましくは14~40Åである。

【0034】さらに、本発明に用いられる炭素質材料は、水銀ボロシメーターによる細孔容積が、好ましくは0.05 $\text{ml/g}$ 以上、より好ましくは0.10 $\text{ml/g}$ 以上、さらに好ましくは0.15~2 $\text{ml/g}$ 、とくに好ましくは0.20~1.5 $\text{ml/g}$ である。

【0035】本発明に用いる炭素質材料は、たとえば下記の方法で合成することができる。すなわち、まず有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300~3,000 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行い、X線広角回折図において $d_{002}$ が3.45Å未満の炭素質物を得て核とする。この炭素質物は、粒子状、繊維状のいずれの形状をとってもよい。

【0036】ついで、上記のようにして得られた炭素質物を核として、有機化合物を不活性ガス流下に加熱して分解し、炭素化して、上記の核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させる。あるいは、天然黒鉛又は人造黒鉛の粒子を核として用い、同様の方法で表層を形成させ

\*への吸着ガス量(ないしは脱離ガス量)を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。

【0028】全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0 = 0.995$ で吸着したガスの全量から求める。

$P$  : 吸着ガスの蒸気圧(mmHg)

$P_0$  : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧(mmHg)

【0029】吸着した窒素ガス量( $V_{ads}$ )より、下記(II)式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量( $V_{11,0}$ )に換算することで、全細孔容積を求める。

てもよい。

【0037】加熱温度は、有機化合物の種類によっても異なるが、核の炭素質物の真密度及び結晶構造が変化しない温度が用いられ、通常、500~2,500 $^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択される。

【0038】核となる炭素質物の表面に、表層を形成させる方法としては、次のような方法があり、任意に選択することができる。

【0039】第1の方法は、核となる炭素質物の表面に、有機化合物を気相で熱分解させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いられる有機化合物としては、プロパンなどの脂肪族飽和炭化水素、プロピレンなどの脂肪族飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ペリレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。さらに、これらの芳香族炭化水素から誘導されるカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドなども用いることができる。

【0040】第2の方法は、核となる炭素質物の表面で、有機化合物を液相から炭素化させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いられる有機化合物としては、ナフタレン、フェナントレン、アセナフチレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；ならびに上記各化合物の混合物を主成分とするピッチが挙げられる。ピッチとしては、原油ピッチ、ナフサピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチのほか、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンの分解によって得られる分解ピッチが挙げられる。

【0041】また、出発物質として用いられる有機化合物として、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環

炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物も同様に挙げられる。

【0042】第3の方法は、核となる炭素質物の表面を、高分子物質で被覆して、これを加熱・分解することにより、固相で炭素化させて、表層の炭素質物を形成させる方法である。この方法に用いる高分子物質としては、フェノール樹脂、フラン樹脂のような熱硬化性樹脂；セルロース；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)などの共役系樹脂のような任意の有機高分子化合物を挙げることができる。

【0043】さらに、上述の炭素質材料は、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成しうる金属、たとえばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、たとえばリチウムアルミニウム合金を混合して用いることもできる。

【0044】このような金属ないし合金は、粒子状でも、炭素質材料の表面をコーティングした薄層の形態でも、あるいは炭素質材料の内部に包含される形態であっても差し支えない。上記の活性質と合金を形成しうる金属又はその合金の粒子は、体積平均粒径が好ましくは1~50μm、より好ましくは2~20μm、さらに好ましくは3~10μmである。

【0045】このような金属ないし合金の配合割合は、炭素質材料100重量部に対して、金属ないし合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部、とくに好ましくは15~40重量部、最も好ましくは20~30重量部である。

【0046】本発明に用いる炭素質材料は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

【0047】① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン(炭素数2又は4~12)共重合体などの軟質樹脂状

高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0048】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、室温におけるイオン伝導率が、好ましくは $10^{-8}$  S・cm<sup>-1</sup>以上、より好ましくは $10^{-6}$  S・cm<sup>-1</sup>以上、さらに好ましくは $10^{-5}$  S・cm<sup>-1</sup>以上、とくに好ましくは $10^{-4}$  S・cm<sup>-1</sup>以上、最も好ましくは $10^{-3}$  S・cm<sup>-1</sup>以上のものが用いられる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。

【0049】本発明に用いる炭素質材料と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が炭素質材料の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。

【0050】繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは10μm以下、より好ましくは5μm以下のフィブリル(極細繊維)であり、フィブリッド状(触手状の超極細フィブリルを有する粉状体)であることがとくに好ましい。

【0051】炭素質材料と結着剤との混合割合は、炭素質材料100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部、とくに好ましくは2~7重量部である。

【0052】前述のようにして得られた炭素質材料を、前述の結着剤との混合物；あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布するなどの方法により、ペレット状、シート状などの各種形状の電極に成形される。金属集電体としては、Ni、Cu、ステンレス鋼などの金属の薄層、金網などが用いられる。

【0053】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属イオン、好ましくはLiイオンを、電池の組立に先立って、又は組立の際に正極体又は

負極体、あるいはその双方に担持させることができる。

【0054】担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電解含浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。

【0055】あるいは、リチウム金属と電極成形体を電気的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることが好ましい。

【0056】このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、とくに好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。

【0057】このような電極材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

【0058】電解液を保持するセパレーターとしては、一般に、保液性に優れた材料、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂の不織布などを使用することができる。これに含浸させる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどの非プロトン性有機溶媒に、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの電解質を溶解させた所定濃度の非水電解液を用いる。

【0059】

【作用】このようにして構成された二次電池では、負極電極においては充電時に担持体に活物質イオンが担持され、放電時には担持体中の活物質イオンが放出されることによって、充放電の電極反応が進行する。

【0060】一方、正極においては、金属カルコゲン化合物を用いた場合、充電時に正極体に活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンが担持されることで、充放電の電極反応が進行する。

【0061】

【発明の効果】本発明の二次電池は、正極に金属カルコゲン化合物を含み、前述のような炭素質材料を負極として用いることにより、電池容量が大きく、充放電サイクル特性が優れている。

【0062】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。これらの例中、部はすべて重量部を表わす。

【0063】なお、以下の実施例において行ったX線広角回折及び真密度の測定は、次のようにして行った。

【0064】「X線広角回折」

(1) (002)面の面間隔( $d_{002}$ )

炭素質材料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加えて混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏向因子、吸収因子、原子散乱因子などに関する補正は行わず、次の簡便法を用いた。すなわち(002)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面の補正曲線を得た。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍とし、CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ から次式のブラッグ式によって $d_{002}$ を求めた。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad [\text{\AA}]$$

ただし  $\lambda: 1.5418 \text{\AA}$

$\theta: d_{002}$  に相当する回折角

【0065】(2) c軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )  
前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半値幅 $\beta$ を用いて、c軸方向の結晶子の大きさを次式より求めた。

$$L_c = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad [\text{\AA}]$$

形状因子Kには0.90を用いた。 $\lambda$ 及び $\theta$ は前項と同じ意味である。

【0066】「真密度」湯浅アイオニクス(株)製のマルチピクノメーターを用い、ヘリウムガスによるガス置換法によって測定した。

【0067】実施例1

(1) 炭素質材料の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100部を、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で380℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で2,200℃まで昇温し、その温度に1時間保持して、炭素質物の粒子を形成した。

【0068】この炭素質物粒子は、X線広角回折において、 $d_{002}$ が3.402 $\text{\AA}$ 、 $L_c$ が210 $\text{\AA}$ であった。また真密度は2.20g/cm<sup>3</sup>、平均粒径は6 $\mu\text{m}$ であった。

【0069】縮合多環炭化水素化合物の混合物であるピッチ300部をトルエン867部(ピッチ300qを



トルエン1,000ml、すなわちトルエンの密度 $d_2$ を用いて換算すると867g)に溶解させて得た溶液に、上記の炭素質物粒子を浸漬し、混合しつつ500℃に加熱して、ピッチを該炭素質物粒子の表面にコーティングした。これを窒素気流中、20℃/minの昇温速度で1,000℃まで昇温し、その温度に30分間保持した後、軽く粉碎した。このようにして、上記の炭素質物粒子を核とし、その表面に炭素質物からなる表層が形成された複層構造を有し、平均粒径が7.1 $\mu$ mの粒子状の炭素質材料が得られた。

【0070】このようにして得られた炭素質材料は、核100部に対して表層が35部という割合であり、真密度が2.12g/cm<sup>3</sup>であった。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、前述のG値が0.60であった。

#### 【0071】(2) 負極の作成

(1)によって得られた複層構造の炭素質材料の粒子96部に、ポリエチレン粉末4部を混合し、混合物をニッケル金網上に圧着して、直径16mmのペレット電極を作成した。これを真空中で130℃に加熱することによって乾燥して、負極を得た。負極中の炭素質材料の量は52mgであった。

#### 【0072】(3) 正極の作成

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、500部、ポリテトラフルオロエチレン粉末25部及びカーボンブラック25部を混練し、チタン金網上に圧着し、直径16mmのペレット電極を作成して、正極とした。

【0073】(4) 電池セルの組立てと電池性能の評価  
電池セルの組立てに先立って、1.5モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>を含むプロピレンカーボネート溶液中に正極を置き、リチウム金属を対極として、1mAの電流で12時間の予備放電を行った。また負極も同様に1mAで5時間の予備充電を行った。

【0074】この両極を、1モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液の入ったガラスセル中に対向させて、電池セルとした。

【0075】両方の電極の間に、1mAの定電流で3Vまで充電し、1.8Vまで放電する操作を繰返した。放電容量とサイクルの関係を図2に示す。

#### 【0076】比較例1

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100部を、窒素気流中において、10℃/

minの昇温速度で380℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で2,200℃まで昇温し、その温度に1時間保持して、炭素質物を得た。このようにして形成された炭素質物は、X線広角回折による $d_{002}$ が3.402Å、 $L_c$ が210Å、真密度が2.20g/cm<sup>3</sup>であった。

【0077】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして負極を作成した。この負極と、実施例1と同様に作成した正極とを用いて、実施例1と同様に電池セルを構成して、電池性能の評価を行った。その結果を図2に示す。

#### 【0078】比較例2

ピッチを、窒素気流中で、20℃/minの昇温速度で1,000℃まで昇温し、その温度に30分間保持して炭素化し、これを粉碎して、平均粒径7 $\mu$ mの粒子状の炭素質物を得た。このようにして得られた炭素質物は、X線広角回折による $d_{002}$ が3.56Å、 $L_c$ が18Å、真密度が1.90g/cm<sup>3</sup>であった。

【0079】この炭素質物を用いて、実施例1と同様にして負極を作成し、以下、実施例1と同様に、正極の作成、電池セルの構成、及び電池性能の評価を行った。その結果を図2に示す。

#### 【0080】比較例3

比較例1で合成した炭素質物100部と、比較例2で合成した炭素質物35部を混合した。この混合物を用いて、実施例1と同様にして負極を作成し、以下、実施例1と同様に、正極の作成、電池セルの構成、及び電池性能の評価を行った。その結果を図2に示す。

#### 【図面の簡単な説明】

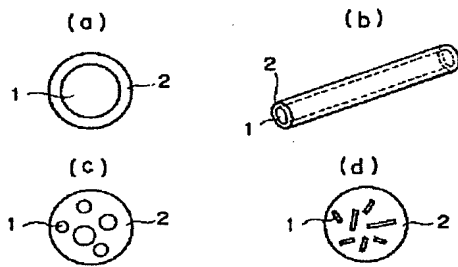
【図1】本発明に用いられる炭素質材料の多相構造の例を示す概念図である。

【図2】実施例及び比較例における電池性能の評価結果として、充放電サイクルごとの電池容量を示すグラフである。

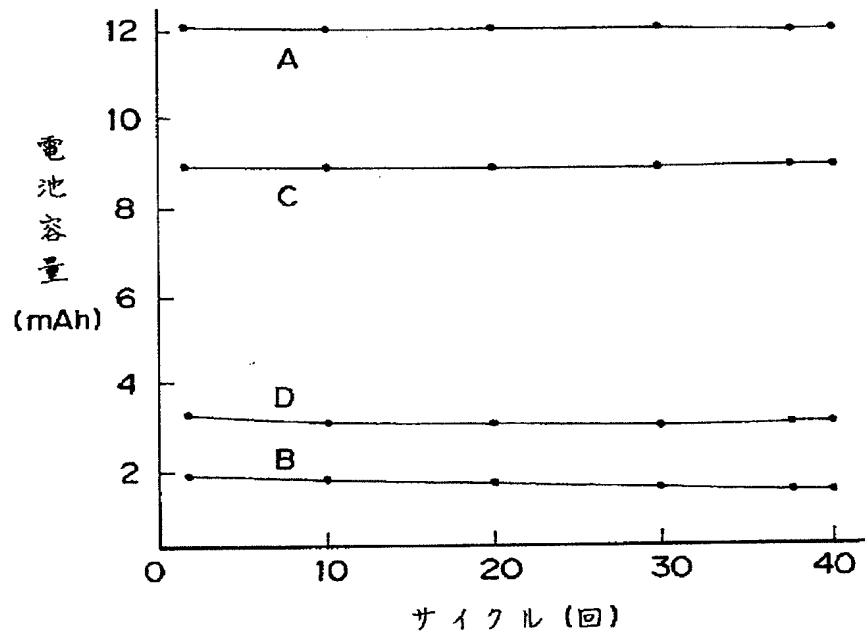
#### 【符号の説明】

- 1 核
- 2 表層
- A 実施例1
- B 比較例1
- C 比較例2
- D 比較例3

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平4-368778 (J P, A)  
 特開 平4-171677 (J P, A)  
 特開 平4-237971 (J P, A)  
 特開 平4-155776 (J P, A)  
 国際公開90/13924 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 10/40  
 H01M 4/02  
 H01M 4/58